



# **IMPACTO DE LA MINERALOGÍA EN SUELOS PARA LA ELIMINACIÓN DEL LINDANO**

The impact of mineralogy in soils for  
the elimination of Lindane



**Autor: Jorge Hernández Hernández**

**Director: Dr. Abraham Esteve Núñez**

# Índice

<b>1. Resumen .....</b>	<b>6</b>
<b>2. Introducción .....</b>	<b>7</b>
2.1. Objetivos .....	7
2.2. Contaminación de suelos .....	7
2.3. Lindano .....	8
2.4. MERC's y MFC's .....	10
2.5. Geobacter sulfurreducens .....	11
2.6. Biorremediación .....	11
<b>3. Materiales y métodos .....</b>	<b>13</b>
3.1. Materiales .....	13
3.2. Sistema MERC .....	13
3.3. Diseño experimental .....	15
<b>4. Resultados .....</b>	<b>18</b>
4.1. Optimización mineralógica y de inóculo .....	18
4.2. Modificaciones de la lámina de agua .....	19
4.3. Degradación de lindano .....	21
<b>5. Discusión .....</b>	<b>24</b>
5.1. Impacto de la mineralogía .....	24
5.2. Impacto de la lámina de agua .....	24
5.3. Degradación del lindano .....	24
<b>6. Conclusiones .....</b>	<b>26</b>
<b>7. Bibliografía .....</b>	<b>27</b>

## **Índice de Abreviaturas**

- **ATSDR:** Agency for Toxic Substances and Disease Registry
- **CaCO<sup>3</sup>:** Carbonato Cálcico
- **HCH:** Organoclorados
- **Hz:** Hercios
- **MERC:** Microbial ElectroRemediation Cell
- **MFC.:** Microbial Fuel Cell
- **SiO<sub>2</sub>:** Sílice
- **PVDF:** Fluoruro de polivinilideno
- **rpm:** Revoluciones por minuto
- **T:** Tiempo
- **V:** Voltaje
- **WHO:** World Health Organization
- **μm:** Micrómetro
- **μS:** Microsiemens

## **1. Resumen**

En el presente estudio se muestra el impacto de la mineralogía en la aplicación de las MERC para la eliminación de suelos contaminados por lindano. Esto se llevó a cabo mediante la medición de corriente eléctrica generada en las diferentes muestras que se prepararon. De igual manera, se detecta una variación de la efectividad del sistema MERC dependiendo de la lámina de agua asociada que cubre el cátodo.

Los resultados del trabajo muestran que el gel de sílice junto a *Geobacter Sulfurreducens* mejora la degradación de lindano en suelo, consiguiendo una eliminación del 69% del mismo. Estos resultados, obtenidos en un plazo de 14 días, se sitúan en contraste con las muestras de suelo control, el cual no presenta degradación. También, se demuestra la influencia positiva del espesor de la lámina de agua en el funcionamiento de las MERC.

## **2. Introducción**

### **2.1 Objetivos**

Los objetivos de este proyecto son:

- 1- Observar y cuantificar la variación de corriente en los pocillos dependiente de la composición del suelo, obteniendo la mineralogía que más favorezca un proceso de biorremediación en casos de suelos contaminados con lindano.
- 2- Estudio, análisis y cuantificación del porcentaje de lindano que ha sido retirado mediante la mineralogía seleccionada acompañada de *Geobacter sulfurreducens*.
- 3- Comparación del procedimiento con otros tratamientos de suelos contaminados con HCH realizados con anterioridad en condiciones similares.

### **2.2 Contaminación de suelos**

El suelo es un componente esencial del medio natural que tarda miles de años en formarse y que desempeña multitud de funciones para el mantenimiento de la vida en la Tierra. Los seres humanos lo usamos para fines muy diversos (extracción de materiales, eliminación de residuos, soporte de estructuras, fuente de nutrientes). Todas estas actividades tienen un impacto en mayor o menor medida, ocasionando problemas de degradación y pérdida de calidad. Por tanto el suelo debe considerarse como un recurso no renovable que hay que mantener y proteger.

La degradación del suelo, se define, como un cambio en la salud del mismo, resultando en una disminución de la capacidad del ecosistema para producir bienes o prestar servicios para sus beneficiarios. Los suelos degradados contienen un estado de salud que no pueden proporcionar los bienes y servicios normales del suelo en cuestión en su ecosistema (Porta y cols., Jaume 2003).

Las sustancias contaminantes que afectan a estos suelos presentan características muy variadas. Entre ellas se encuentran los metales pesados, los productos fitosanitarios como

plaguicidas y fertilizantes, los derivados del petróleo y otros residuos como los radioactivos.

En este trabajo nos centraremos en una clase específica de insecticida: El lindano.

### 2.3 Lindano

Es un compuesto orgánico sintético preparado por primera vez por M. Faraday en 1825 mediante cloración de benceno en presencia de luz (Smith, 1999). El lindano (nombre químico: 1,2,3,4,5,6- hexaclorociclohexano) también conocido como gama-hexachlorociclohexano, es un halogenuro de alquilo con fórmula molecular  $C_6H_6Cl_6$  (Figura 1). Los distintos isómeros presentan propiedades fisicoquímicas muy diferentes entre sí.

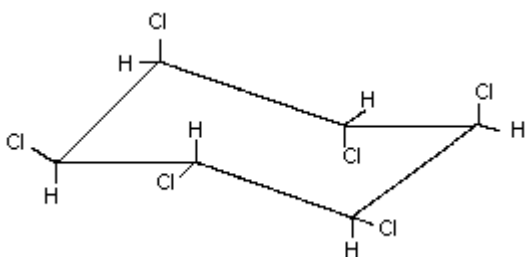


Figura 1. Estructura química del Lindano

Es un sólido blanco cristalino, con una masa molecular de  $290,8 \text{ g mol}^{-1}$  que presenta baja solubilidad en el agua. Perteneciente a la familia de los organclorados, el Lindano es un insecticida que hasta la década de los años 40 estuvo en uso (Katsoyiannis et al., 2016; Li, 1999; Breivik et al., 1999).

El lindano fue excluido de la lista de sustancias activas autorizadas para el uso en productos de protección de plantas en 1991 bajo la Ley para protección de plantas contra plagas y pestes en muchos países debido a que el tóxico se acumula en las grasas del organismo y es cancerígeno (Calvelo Pereira et al. 2010; Madaj, Sobiecka, and Kalinowska 2018; Drugs.com Professional Drug Information: Lindane).

El amplio uso del HCH, su elevada persistencia en el ambiente y su baja biodegradabilidad hacen que estos compuestos sean una amenaza para la salud. Es conocido por presentar efectos adversos en organismos y puede ser peligroso para los humanos si se manipula incorrectamente o sin precaución (International Agency for Research on Cancer (IARC)) y es bastante persistente en el ambiente (Lindane in Drinking Water: Background Document for Development of WHO Guidelines for Drinking-Water Quality. 2004.). Es por tanto

esencial que se tengan precauciones durante su manipulación y uso. Las sintomatologías presentadas por intoxicación con lindano varían entre diarreas y convulsiones, que en última instancia pueden conducir a la muerte tanto en humanos como en animales (Willett et al., 1998). Estudios agudos y a corto plazo en los seres humanos demuestran que un nivel de dosis de aproximadamente 1 mg/kg, no induce envenenamiento pero un nivel de dosis de 15-17 mg/kg dará lugar a síntomas de intoxicación grave.

El HCH posee ocho isómeros geométricos, que se diferencian en las posiciones axiales o ecuatoriales de los átomos de cloro. Aparte, este organoclorado se produce comercialmente mediante cloración fotoquímica de benceno y el producto es una mezcla de diferentes isómeros conocida como HCH técnico (55-80%  $\alpha$ -HCH, 5-14%  $\beta$ -HCH, 8-15%  $\gamma$ -HCH y 2-16%  $\delta$ -HCH (Breivik et al., 1999)). Esta mezcla se usó durante años como insecticida, pero después de descubrir que sólo el isómero  $\gamma$ -HCH presentaba propiedades insecticidas, se comenzó a refinar la forma técnica y comercializarla con el nombre de lindano, que contiene al menos un 99% del isómero  $\gamma$ -HCH (Walker et al., 1999)

A continuación se añade una tabla con toda la información relevante sobre los isómeros del HCH (Tabla 1) (Suntio et al., 1988; Willett et al., 1998). Este trabajo se centrará sobre todo en el isómero  $\gamma$ -HCH, que como explicado anteriormente, es el que se haya en mayor proporción para el estudio.

Tabla 1. Log  $K_{ow}$ <sup>1</sup>- Logaritmo del coeficiente de reparto octanol-agua. FBC<sup>2</sup>- Factor de bioconcentración.

Propiedades	$\alpha$ -HCH	$\beta$ -HCH	$\gamma$ -HCH	$\delta$ -HCH
<b>Punto de Fusión (°C)</b>	159-160	309-310	112-113	138-139
<b>Punto de Ebullición (°C)</b>	288 a 760 mm Hg	60 a 0,5 mm Hg	323,4 a 360 mm Hg	60 a 0,36 mm Hg
<b>Log <math>K_{ow}</math><sup>1</sup></b>	3,9±0,2	3,9±0,1	3,7±0,5	4,1±0,02
<b>FBC<sup>2</sup> en humanos</b>	20±8	527±140	19±9	8,5
<b>FBC<sup>2</sup> en animales acuáticos</b>	2,6±0,5	2,9±0,3	2,5±0,4	ND

## 2.4 MERC y MCF

Una pila de combustible microbiana es un dispositivo bioelectroquímico que puede generar electricidad mediante el uso de electrones obtenidos de la oxidación anaeróbica de sustratos. Generalmente las MFC constan de dos partes, un ánodo y un cátodo, que están separados por una membrana de intercambio de protones (PEM) (Figura2). Principalmente las MFC se utilizan en la oxidación anaerobia de sustancias como acetato, glucosa, lactato, etanol (Pant et al., 2010). Dicha oxidación ocurre en el compartimento anódico, durante el cual se liberan protones, electrones y dióxido de carbono. En este caso, los protones y electrones pasan a través de la cámara del ánodo a la cámara del cátodo a través del PEM y un circuito externo, respectivamente. Esta transferencia de electrones del ánodo al cátodo produce una corriente eléctrica que puede ser medida y aprovechada (Logan et al., 2006; Venkata Mohan et al., 2008). Las MFC se pueden usar para el tratamiento de aguas residuales ya que los materiales orgánicos se pueden oxidar fácilmente como combustible en el compartimento anódico.

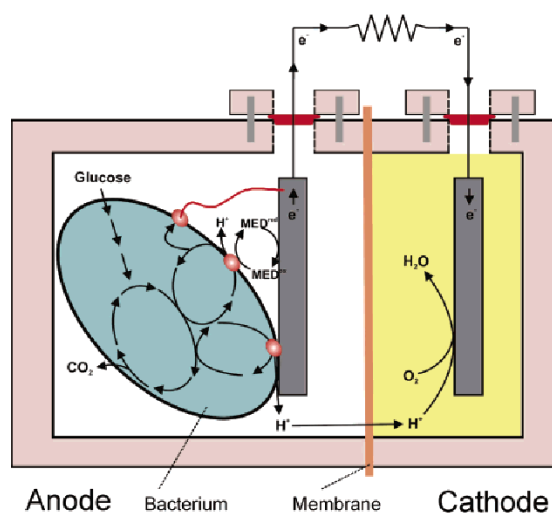


Figura 2. Esquema de una MCF. Microbial Fuel Cells: Methodology and Technology, Rabaey y Rozendal, 2010

En los últimos años, los sistemas basados en MFC también se han utilizado en nuevas aplicaciones como la producción de hidrógeno, la desalinización de agua de mar, los biosensores y la electrosíntesis microbiana (Cheng y Logan, 2007; Rabaey y Rozendal, 2010).

A pesar de los prometedores resultados iniciales, las MFC no han podido ir más allá de la escala piloto debido a una serie de limitaciones (Liu y Logan, 2004). La potencia de salida



de las MFC depende de varios factores, como el tipo de sustrato, los microorganismos exoelectrogénicos, la resistencia del circuito, el material del electrodo, la configuración del reactor y los aceptores de electrones (Pant et al., 2010).

La bioelectroquímica aplicada a suelos y sedimentos comenzó con la generación de energía (Dominguez-Garay et al., 2013). Sin embargo, actualmente se han desarrollado múltiples dispositivos para degradación de contaminantes en medios sólidos: Microbial Electroremediation Cell (MERC) (Dominguez-Garay 2017 y Rodrigo-Quejigo 2017).

## **2.5 *Geobacter sulfurreducens***

Las geobacterias o *Geobacter*, son un género de proteobacterias anaeróbicas que tienen capacidades que las hacen útiles en biorremediación. Fueron los primeros organismos que se encontraron con la capacidad de oxidar compuestos orgánicos y metales en compuestos benignos para el medioambiente. Entre estos materiales capaces de oxidar se encuentran hierro, metales radioactivos y compuestos derivados del petróleo (Microbial Biodegradation: Genomics and Molecular Biology. Eduardo Díaz.) Estas bacterias son capaces de entregar los electrones procedentes del catabolismo a iones metálicos, vía cadena de transporte de electrones, pudiendo usar como aceptores finales de electrones.

## **2.6 Biorremediación**

Los procesos de transformación de los pesticidas pueden ser divididos en dos grupos: degradación química y degradación microbiana, aunque es muy difícil distinguir las transformaciones microbianas de las químicas. La fotodegradación es un tipo de transformación química que consiste en la degradación del pesticida por efecto de la luz solar. Esta reacción es importante para muchos pesticidas, sobre todo para aquellos que son aplicados en superficie.

En el caso del HCH los procesos de degradación en suelos pueden ser de oxidación o reducción. La facilidad de degradación de los diferentes isómeros depende de su isomería (Buser and Müller, 1995). Para el Lindano se puede hablar de técnicas de aislamiento y técnicas de descontaminación. Las técnicas de aislamiento no están enfocadas en evitar la movilización del pesticida, mientras que las técnicas de descontaminación pretenden

eliminar o reducir la concentración de los contaminantes, de modo que sea posible una reutilización del suelo. Las técnicas de descontaminación biológicas son especialmente adecuadas para limpiar grandes superficies con un nivel de contaminación lo suficientemente bajo como para no limitar el desarrollo biológico. La fitoremediación es una técnica de descontaminación in situ que ofrece la ventaja de eliminar o reducir la contaminación a bajo coste (Newman and Reynolds, 2004). Los resultados van a depender en gran medida de la naturaleza del tratamiento, del tipo de compuesto presente y de las características físicoquímicas, mineralógicas y biológicas de los suelos afectados.

### **3. Materiales y métodos**

#### **3.1 Materiales**

Para la realización del experimento de conductividad de suelos se utilizó los siguientes materiales:

- Suelo del Jardín Botánico de la UAH.
- Arcilla industrial
- SiO<sub>2</sub> (Sílice)
- SiO<sub>2</sub> Industrial
- CaCO<sub>3</sub> (Carbonato)
- Cajas para almacenar muestras de suelo. (5columnas x 3 filas)
- Electrodo MFC
- Bacteria "*Geobacter Sulfurreducens*"

#### **3.2 Sistema MERC**

Para el montaje del sistema se tomó suelo del jardín Botánico de la UAH con coordenadas 40° 30'23.3"N 3° 20'32.10"W en el sistema de coordenadas WGS84. El suelo se podría definir como material no consolidado, o poco consolidado, formado principalmente por arcillas y fragmentos de cuarcita. Las pruebas que se llevaron a cabo en el laboratorio, siguiendo el procedimiento estándar (Methods soil analysis), muestran un pH del suelo de 7,5, una conductividad de 226  $\mu$ S junto a un porcentaje de materia orgánica en suelo del 0,78%. Para la preparación de las muestras, estas se depositaron en recipientes de polietileno, previamente desinfectados y lavados, introduciendo en cada uno una muestra total de 50 gramos e inundando el recipiente. Las condiciones del laboratorio eran 30 grados Celsius y una humedad del 30%. Se realizaron 5 variantes:

- 1- La muestra del suelo estándar.
- 2- Suelo con SiO<sub>2</sub>.
- 3- Suelo con SiO<sub>2</sub> industrial.
- 4- Suelo con Arcilla.
- 5- Suelo con CaCO<sub>3</sub>.

La arcilla es una roca sedimentaria compuesta por agregados pudiéndose definir como un Aluminosilicato (conteniendo SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, CaO, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O). En este

caso se utilizó una muestra industrial comercial de la marca “Argila”. La muestra se preparó en proporción Suelo 90% y Arcilla 10%. Se utilizó esta proporción de arcilla-suelo debido a que la muestra del botánico es arcillosa de base, por lo que se necesita una cantidad suficiente como para que el efecto sea apreciable.

Con la sílice ( $\text{SiO}_2$ ) se prepararon unas muestras en proporción 99% suelo y 1% Sílice. De la misma manera se realizaron las muestras con la Sílice de origen industrial, para observar las diferencias con la Sílice pura, dado que la Sílice industrial contiene Fósforo en su composición.

En el caso del Carbonato cálcico ( $\text{CaCO}_3$ ) se preparó igual que el anterior caso, 99% suelo y 1% Carbonato.

Una vez todas las variaciones de composición del suelo estuvieron listas, se repiten las muestras, pero añadiéndolas al medio 5 mililitros de Geobacter para su posterior comparación en gráficas.

Cada una de estas variantes se repitió un número de veces “n” para tener muestras control con las que regular valores. El número se especifica en la Tabla 2 que aparece a continuación.

Tabla 2. Variantes de todas las muestras y el número de repeticiones realizadas.

<b>Tipo</b>	<b>Número de muestras (n)</b>
Muestra de suelo estándar	3
Muestra de suelo estándar con Geobacter	3
Suelo con $\text{SiO}_2$	3
Suelo con $\text{SiO}_2$ y Geobacter	2
Suelo con $\text{SiO}_2$ Industrial	2
Suelo con $\text{SiO}_2$ Industrial y Geobacter	2
Suelo con Arcilla	3
Suelo con Arcilla y Geobacter	3
Suelo con $\text{CaCO}_3$	3
Suelo con $\text{CaCO}_3$ y Geobacter	2

Para la medición de voltaje en cada una de las celdas de la caja se construyeron MERC's. La realización de estas celdas se lleva a cabo dimensionando 2 fragmentos de Grafito, realizando una perforación en cada uno de ellos de 1 mm de diámetro. Se introduce un cable de cobre industrial en cada perforación, se fija con pegamento CarbonGlue y finalmente se aplica una gota de pegamento aislante. Como paso final se conecta una resistencia de 1  $\Omega$  (Ohmios) y se mide con un voltímetro de mano para comprobar si cumple con la resistencia esperada (un resultado menor a 5  $\Omega$ ). Estos electrodos medirán el voltaje de nuestras celdas, para ello se colocará el ánodo en la zona inferior de la celdilla bajo la muestra de suelo de 50 gramos y el cátodo se situará en la zona superior del mismo. Cada celdilla se inundó con 30 mililitros de agua (agua del grifo, no destilada, dado que esta última no dejaría crecer a las bacterias) y el cátodo quedó sumergido bajo una fina película de agua de 1 mm de espesor.

### **3.3 Diseño experimental**

Con el montaje ya realizado, la planificación del proyecto constó de 4 fases principales. En la Figura 3 se puede apreciar el proyecto en funcionamiento:

#### **1- Optimización mineralógica e inóculo.**

Realización de la primera caja con 15 celdillas donde se prepararon 15 muestras y se midieron voltajes durante 3 semanas aproximadamente (22 días en el caso práctico). A partir del día 14 se aplicó a todas las celdillas 10 ml de acetato a 0,025 molar. Se tomaron muestras del medio acuoso de cada celda previamente al Acetato, 3 horas después de su adicción a la celda y de 72 a 110 horas posterior a añadir acetato al medio. Tras eso, se realizó el mismo procedimiento con la segunda caja siguiendo todos los pasos.

#### **2- Colección de datos.**

Recopilación de todos los datos de ambas cajas y su representación en gráficas para observar los resultados. Con estas gráficas, se sacaron las áreas integrando los resultados para observar cuál de las mineralogías tiene un mayor impacto en la corriente. Se analizaron las muestras tomadas y se compararon con los resultados para observar distintos picos del acetato.

### 3- Modificación de la lámina de agua.

Tras el planteamiento inicial se decidió también estudiar el impacto de la propia lámina de agua que recubre la MERC, debido a que se observó que la eficacia del voltaje estaba ligada directamente a este factor. Por lo que se añadió un estudio de 3 muestras S1, S<sub>2</sub> y S<sub>3</sub>.

### 4- Degradación del lindano

Para llevarlo a cabo, se dispuso de una caja con la mineralogía que demostró ser más eficaz junto a otra muestra del suelo estándar del Botánico. Se prepararon 4 unidades de cada una y se contaminaron con 65 ppm de lindano. Se tuvieron inundadas y con electrodos colocados para realizar mediciones como en anteriores ejemplos. Finalmente se dejó estas muestras por un plazo de 3 semanas para observar resultados. En caso de no mostrar ningún resultado, se alargaría el proceso 2 semanas más.

Para ello se siguió el protocolo de M. S. Fuentes, J. M. Sáez, C. S. Benimeli, and M. J. Amoroso, "Lindane Biodegradation by Defined Consortia of Indigenous Streptomyces Strains," *Water, Air, Soil Pollut.*, vol. 222, no. 1–4, pp. 217–231, Nov. 2011. Se pesaron 5g de cada muestra en un vial de 50ml y se añadieron 1ml de metanol, 4ml de agua destilada y 5ml de hexano. Se agitó mediante vortex durante 1 minuto, se sonicó durante 10 minutos (37Hz), se centrifugó durante 10 minutos (4000rpm) y se filtró el sobrenadante en un vial de 1ml mediante un filtro de PVDF 0,22µm. A continuación se midió la concentración mediante un cromatógrafo de gases (Agilent 7890A) acoplado a un espectrómetro de masas (Agilent 7000 GC/MS Triple Quad).



Figura 3. Imagen del sistema experimental

## **4. Resultados**

### **4.1 Optimización mineralógica y de inóculo.**

Cuando se observa la corriente de las muestras con las que se trabaja, (Figura 4 y Figura 5) se puede diferenciar un comienzo con valores negativos de corriente, asociados a un proceso de adaptación al medio. Estos valores oscilan de manera intermitente hasta lograr la estabilidad del sistema, normalmente las primeras 24 horas tras iniciar las mediciones. A partir de ahí, la corriente de cada suelo se caracteriza por una tendencia ascendente, presentando picos y caídas en distintos puntos de la medición. Estos picos y caídas coinciden con los momentos de riego de las celdas para mantener los suelos en condiciones óptimas para el funcionamiento de las MERC (aproximadamente cada día).

Los valores de corriente presentan una pendiente más pronunciada en la Figura 5 debido a la acción de *Geobacter sulfurreducens*. Este hecho se observa en unas variaciones de amplitud de corriente más extremas debido a que la actividad bacteriana es óptima en unas condiciones específicas con respecto a la lámina de agua que cubre los cátodos de las MERC. Si estas condiciones de lámina de agua varían, vemos que la pendiente de la gráfica vuelve a estabilizarse, o incluso, puede llegar a mostrar intervalos que recuerdan a los tramos oscilantes que se dan lugar al comenzar el experimento.



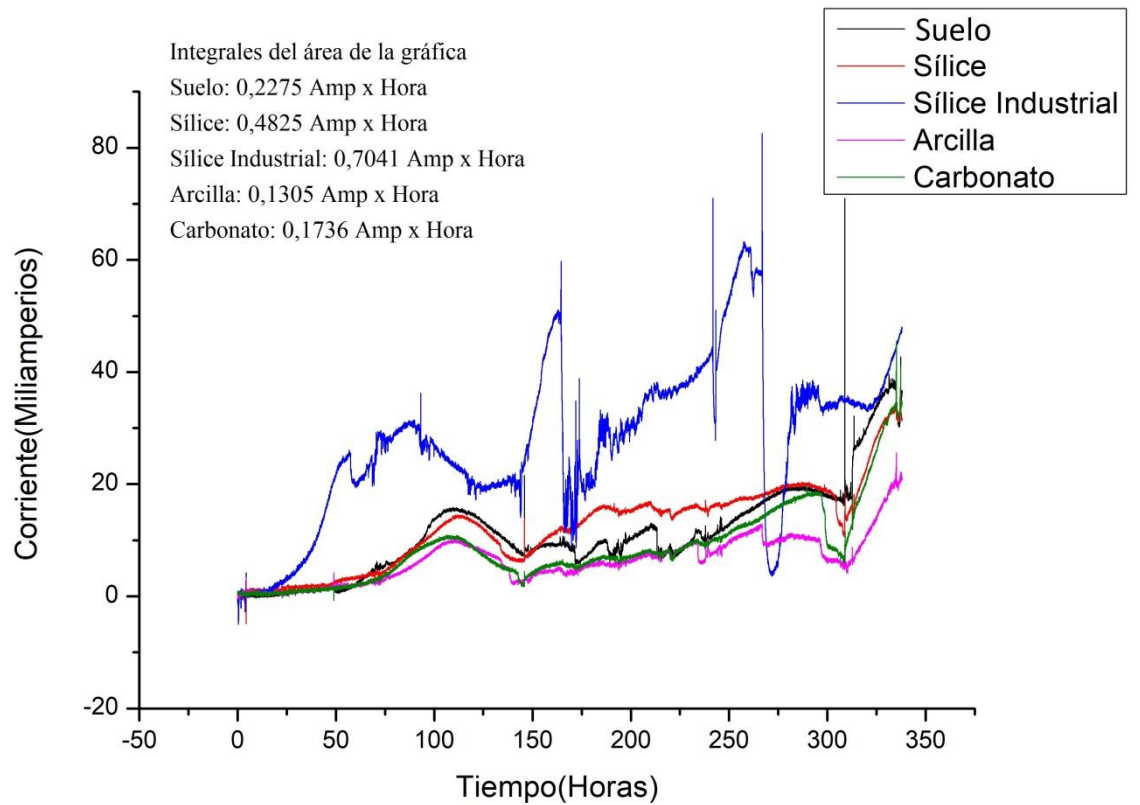


Figura 4. Gráfica Mostrando la evolución de las MERC y las áreas en la Caja 1

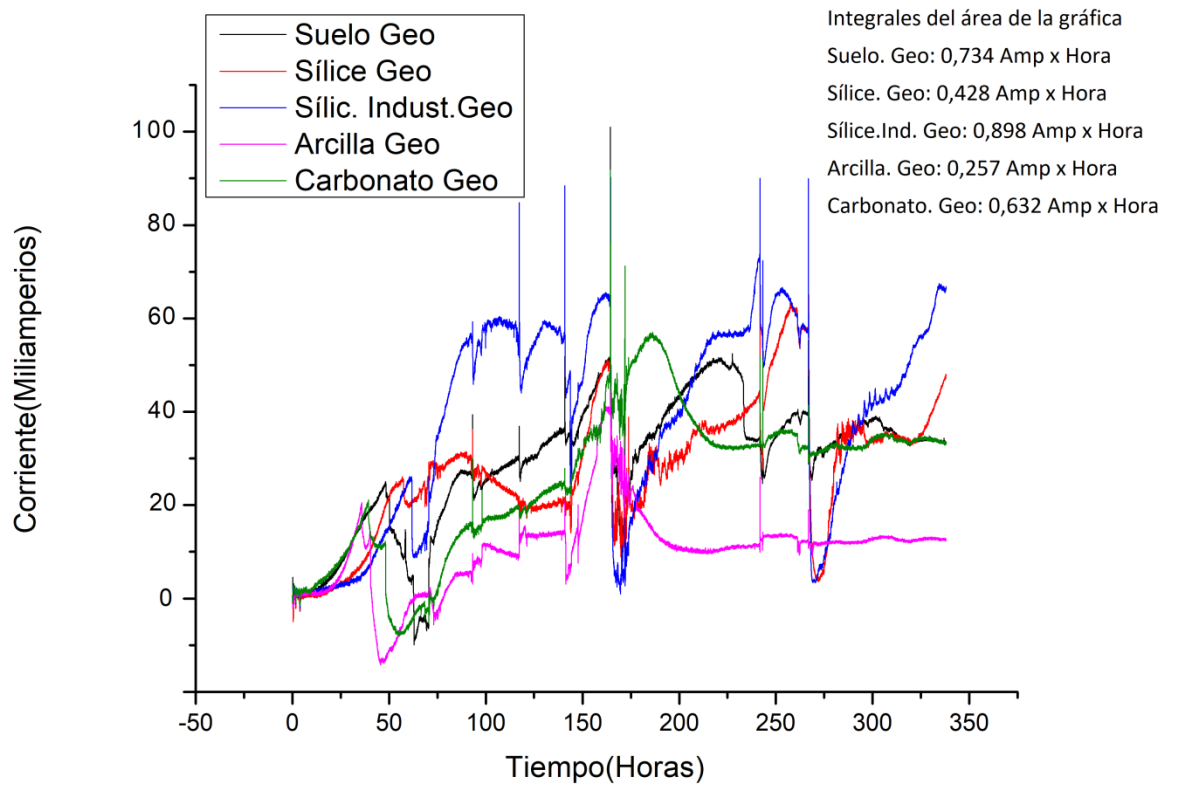
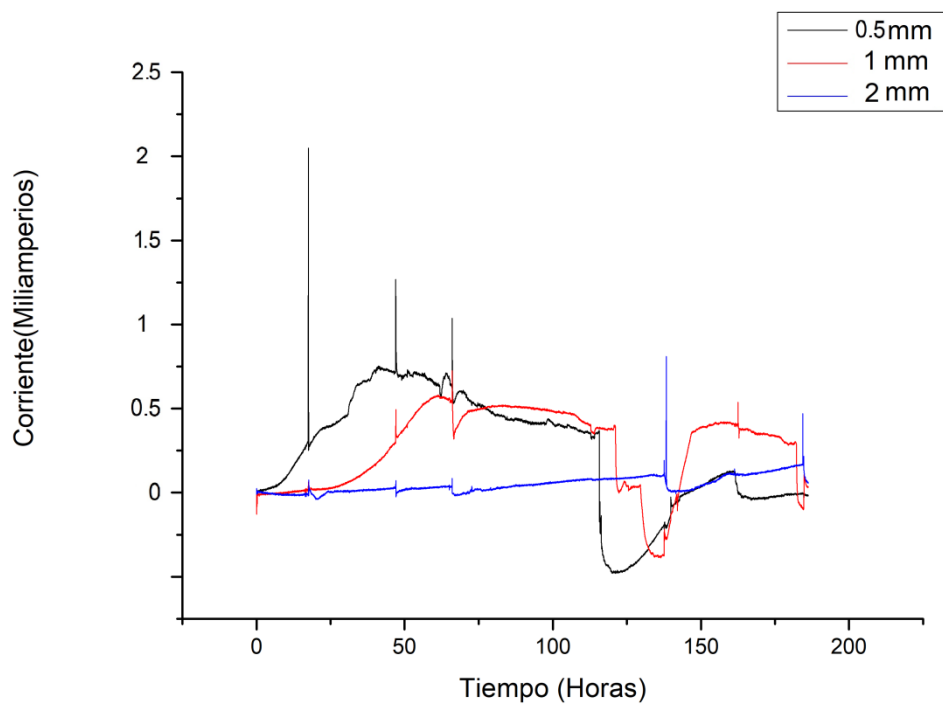


Figura 5. Gráfica de las MERC y áreas de la Caja 2

#### 4.2 Modificaciones de la lámina de agua.

En las siguientes figuras (Figuras 6, 7 y 8) se muestra la corriente obtenida en suelos con una lámina de agua de 0,5 milímetros de espesor por encima del cátodo, 1 milímetro de espesor y por último 2 milímetros de espesor. Se puede observar, comparando los resultados de la gráfica, que la opción induce más corriente eléctrica es la opción en la que la lámina de agua se sitúa 0,5 milímetros sobre el cátodo.



(Figura 6. Gráfica de la muestra con 0,5 mm de lámina de agua)

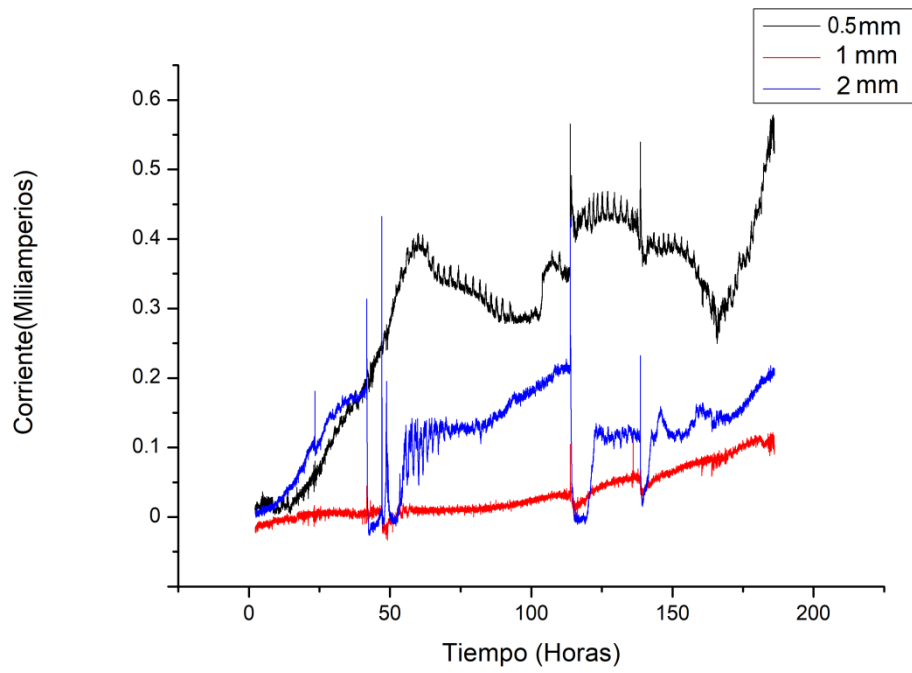


Figura 7. Gráfica de la muestra con 1 mm de lámina de agua

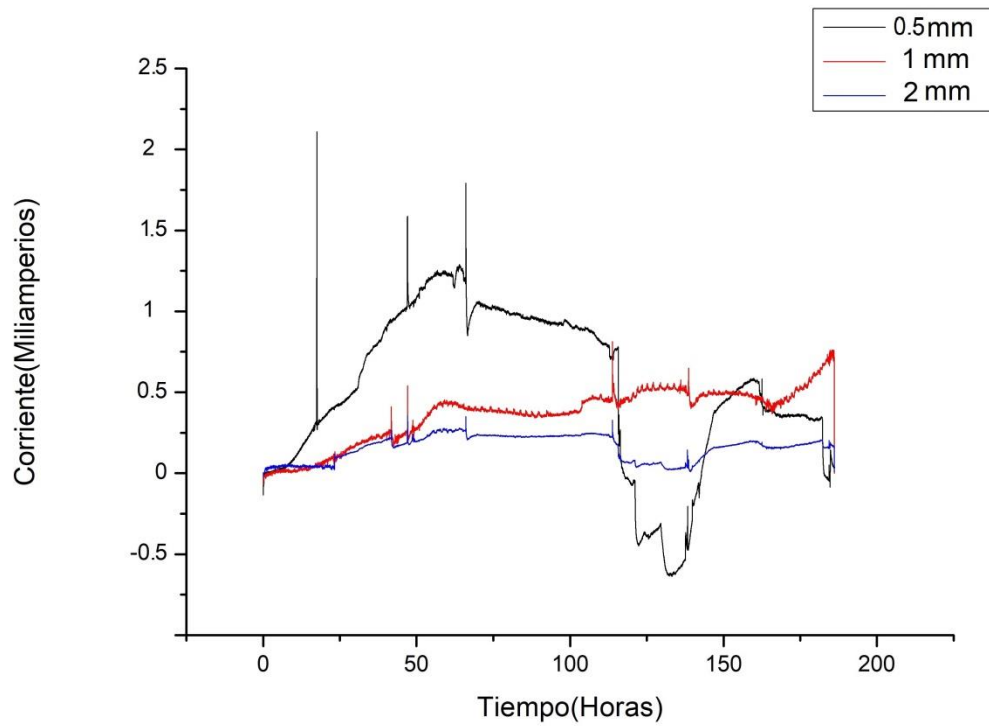


Figura 8. Gráfica de la muestra con 2 mm de lámina de agua

### 4.3 Degradación del lindano.

#### 4.3.1 Mediciones de corriente en suelos contaminados.

En esta imagen (Figura 9) se muestran las mediciones de la corriente de los suelos contaminados con lindano. Las muestras se pueden dividir en suelo estándar (contaminado en laboratorio posteriormente) proveniente del Jardín Botánico (Lin.1, Lin.2, Lin.3 y Lin.4) y el subsecuente grupo de muestras de suelo contaminadas, enriquecidas con la mineralogía seleccionada y *Geobacter sulfurreducens*. (S.I. Lin1, S.I. Lin2, S.I. Lin3, S.I. Lin4).

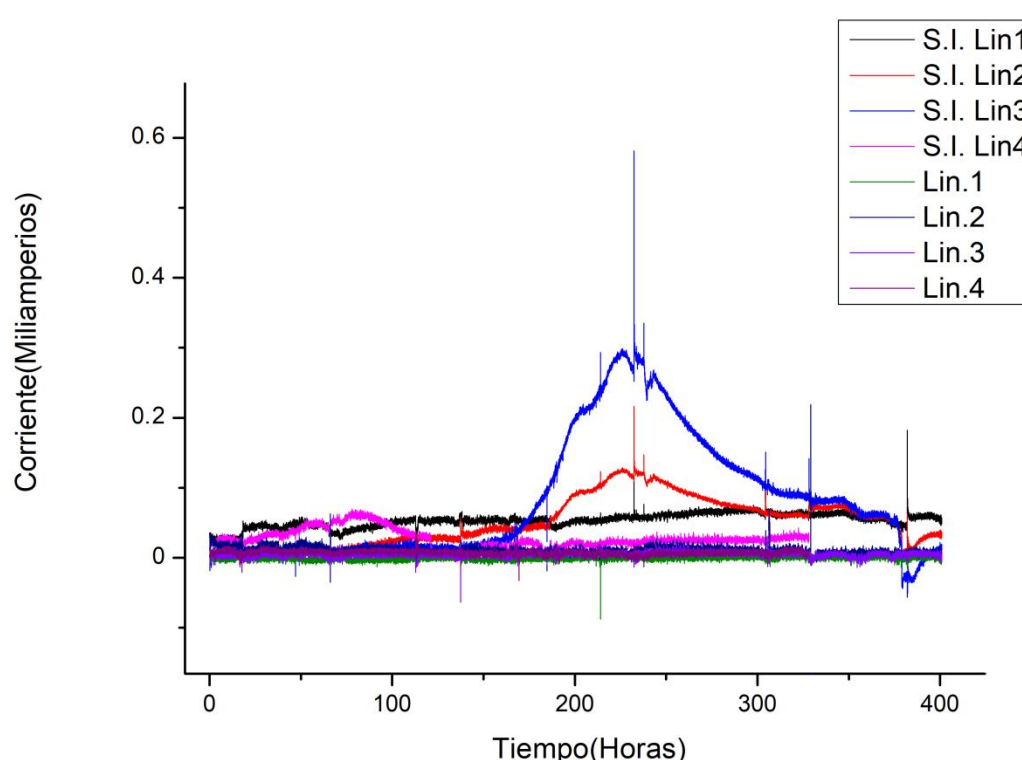


Figura 9. Gráfica V/T de lindano

#### 4.3.2 Análisis químico de suelos contaminados por lindano

Los resultados de concentración de lindano en suelo muestran que la concentración disminuye de 65 ppm hasta 20 ppm en el caso de la muestra de suelo enriquecido con sílice industrial y *Geobacter Sulfurreducens*, mientras que en el caso de la muestra de suelo sin *Geobacter Sulfurreducens* ni sílice industrial no se degrada en el tiempo del ensayo. Electroquímicamente ya se había demostrado la degradación de lindano en *soil slurry* (Quintero, J. C., Moreira, M. T., Lema, J. M., y Feijoo, G. 2006).

En nuestro caso, el aumento de corriente en las mediciones, muestra una activación de la flora bacteriana de los suelos (incluyendo a *G. sulfurreducens*), la cual es responsable de la degradación bioelectroquímica del lindano presente en las muestras.

## **5. Discusión**

### **5.1 Impacto de la mineralogía**

La prueba en la influencia de la mineralogía sobre la corriente, muestran que las propiedades electroquímicas de una MFC varían en función del inóculo añadido (Figuras 4 y 5). Tanto las variaciones de suelo, como el inóculo de un cultivo de *Geobacter sulfurreducens* modifican la corriente y el potencial entre electrodos (Jiang, D., Li, B., Jia, W., y Lei, Y, 2009). Además, comparando cada mineralogía preparada para estas pruebas por separado, se observa que una adición de Sílice Industrial (gel de sílice) aumenta la corriente de las muestras (Domínguez-Garay, A., Berná, A., Ortiz-Bernad, I., y Esteve-Núñez, A. 2013). La adición de arcilla, aunque aumente la porosidad, no aumenta notablemente la corriente generada. Esto puede deberse a una disminución de la difusión debido a que los poros generados son de tamaño hidráulicamente no utilizable (porosidad no útil) por lo que el paso de electrones no se ve favorecido en exceso. Por último, la sílice pura ( $\text{SiO}_2$ ), afecta a los suelos mejorando ligeramente la corriente, debido a su estructura química, basada en una red amorfa de enlaces covalentes, favorece un paso de electrones de manera eficaz.

### **5.2 Impacto de lámina de agua**

Durante la recopilación de datos se observó una variación de la corriente directamente relacionada con la cantidad de lámina de agua en las MERC. La MFC con menor espesor en la lámina de agua genera mayor corriente, y por tanto, aumenta más la actividad metabólica de los microorganismos (Figuras 6 a 8). Cuanto menor sea la lámina de agua, mayor concentración de oxígeno disuelto habrá en el cátodo. Y cuanto más oxígeno disuelto haya a la altura del cátodo, mayor será su potencial y mayor será la diferencia de potencial entre ánodo y cátodo generando una mayor cantidad de corriente.

### **5.3 Degradación del lindano**

En vista a los resultados obtenidos, en primer lugar, acudiríamos a compararlos con otros trabajos en el campo de la descontaminación de HCH. En “Movilidad y degradación inducida de isómeros de Hexaclorociclohexanos (HCH) en suelos contaminados” de Beatriz Rodríguez Garrido (2009) se puede apreciar que tras aplicar un tratamiento a suelos contaminados por HCH consiguió una degradación para  $\gamma$ -HCH del 43% en un período de 5 horas tras la adicción del mismo y un total del 94% en las primeras 24 horas.

También podemos recurrir al trabajo “Remediation of soils polluted with lindane using surfactant aided soil washing and electrochemical oxidation” (Muñoz-Morales, M., Braojos, M., Sáez, C., Cañizares, P., & Rodrigo, M. A. 2017) en el que utilizan electrólisis con ánodos de diamante en un suelo (soil slurry) contaminado por lindano para su remediación, obteniendo en el proceso una la eliminación completa del mismo mediante un lavado.

En comparación con los resultados obtenidos en estos 2 trabajos anteriores, claramente el procedimiento llevado a cabo en este trabajo de fin de máster muestra un rendimiento menor. Aun así, los trabajos anteriores presentan una dificultad elevada a la hora de llevarlos a cabo en suelos reales, mientras que la instalación de MERC en suelos es una tarea sencilla que puede ser realizada en un proyecto aplicado de manera rápida y eficiente.

## **6. Conclusiones**

Finalmente podemos concluir que el proceso de biorremediación con células MERC ha demostrado buenos resultados en suelos contaminados con lindano. El trabajo se resume en 2 ideas generales.

1.- La adicción al suelo de sílice industrial y *Geobacter sulfurreducens* aumenta notablemente la eficiencia de las MERC, permitiendo una degradación del 69% en el  $\gamma$ -HCH.

2.- La lámina de agua tiene un impacto positivo en las MERC incentivando la actividad bacteriana, siempre y cuando esta lámina de agua cubra ligeramente la MFC aumentando la cantidad de oxígeno disuelto en el cátodo.



## **7. Bibliografía**

- Buser, H.R., Muller, M.D., 1995. Isomer and enantioselective degradation of hexachlorocyclohexane isomers in sewage sludge under anaerobic conditions. *Environ. Sci. Technol.* 29 (3), 664–672.
- Calvelo Pereira, R., Monterroso, C., y Macías, F. (2010). Phytotoxicity of hexachlorocyclohexane: Effect on germination and early growth of different plant species.
- Cheng, S., & Logan, B. E. (2011). High hydrogen production rate of microbial electrolysis cell (MEC) with reduced electrode spacing. *Bioresource Technology*, 102(3), 3571–3574.
- Current Opinion in Biotechnology, Volume 15, June 2004, Pages 225-230 “Phytodegradation of organic compounds” Lee A Newman yCharles M Reynolds
- Domínguez-Garay, A., Berná, A., Ortiz-Bernad, I., & Esteve-Núñez, A. (2013). Silica Colloid Formation Enhances Performance of Sediment Microbial Fuel Cells in a Low Conductivity Soil. *Environmental Science & Technology*, 47(4), 2117–2122.
- Drugs.com Professional Drug Information: Lindane
- Edafología. Ediciones Mundi-Prensa. “Agenda de campo de suelos. Información de suelos para la agricultura y el medio ambiente” Porta y cols., Jaume (2003).
- Hankinson, S. E., Willett, W. C., Colditz, G. A., Hunter, D. J., Michaud, D. S., Deroo, B., ... Pollak, M. (1998). Circulating concentrations of insulin-like growth factor I and risk of breast cancer. *The Lancet*, 351(9113), 1393–1396
- Jiang, D., Li, B., Jia, W., & Lei, Y. (2009). Effect of Inoculum Types on Bacterial Adhesion and Power Production in Microbial Fuel Cells. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 160(1), 182–196.
- Lindane in Drinking Water: Background Document for Development of WHO Guidelines for Drinking-Water Quality. 2004
- Liu, H., & Logan, B. E. (2004). Electricity Generation Using an Air-Cathode Single Chamber Microbial Fuel Cell in the Presence and Absence of a Proton Exchange Membrane. *Environmental Science & Technology*, 38(14), 4040–4046.

- Logan, B. E., Hamelers, B., Rozendal, R., Schröder, U., Keller, J., Freguia, S., ... Rabaey, K. (2006). Microbial Fuel Cells: Methodology and Technology†. *Environmental Science & Technology*, 40(17), 5181–5192.
- Madaj, R., Sobiecka, E., & Kalinowska, H. (2017). Lindane, kepone and pentachlorobenzene: chloropesticides banned by Stockholm convention. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 15(2), 471–480
- Microbial Biodegradation: Genomics and Molecular Biology. Eduardo Díaz.
- Muñoz-Morales, M., Braojos, M., Sáez, C., Cañizares, P., y Rodrigo, M. A. (2017)
- Pant, D., Van Bogaert, G., Diels, L., & Vanbroekhoven, K. (2010). A review of the substrates used in microbial fuel cells (MFCs) for sustainable energy production. *Bioresource Technology*, 101(6), 1533–1543.
- Quintero, J. C., Moreira, M. T., Lema, J. M., & Feijoo, G. (2006). An anaerobic bioreactor allows the efficient degradation of HCH isomers in soil slurry. *Chemosphere*, 63(6), 1005–1013.
- Rabaey, K., & Rozendal, R. A. (2010). Microbial electrosynthesis — revisiting the electrical route for microbial production. *Nature Reviews Microbiology*, 8(10), 706–716.
- Science of The Total Environment, Volume 239, October 1999, Pages 151-163  
“Use of  $\alpha$ -,  $\beta$ - and  $\gamma$ -hexachlorocyclohexane in Europe, 1970–1996” Breivik
- Suntio, L. R., Shiu, W. Y., & Mackay, D. (1988). A review of the nature and properties of chemicals present in pulp mill effluents. *Chemosphere*, 17(7), 1249–1290.
- Venkata Mohan, S., Lalit Babu, V., & Sarma, P. N. (2008). Effect of various pretreatment methods on anaerobic mixed microflora to enhance biohydrogen production utilizing dairy wastewater as substrate. *Bioresource Technology*, 99(1), 59–67.
- Walker, K., Vallero, D.A., Lewis, R.G., 1999. Factors influencing the distribution of lindane and other hexachlorocyclohexanes in the environment. *Environ. Sci. Technol.* 33, 4373–4378.
- Wu, Y., Wang, X., Ya, M., Li, Y., & Hong, H. (2016). Distributions of organochlorine compounds in sediments from Jiulong River Estuary and adjacent Western Taiwan Strait: Implications of transport, sources and inventories. *Environmental Pollution*, 219, 519–527.

- Zhang, Q., Chen, Z., Li, Y., Wang, P., Zhu, C., Gao, G., ... Jiang, G. (2015). Occurrence of organochlorine pesticides in the environmental matrices from King George Island, west Antarctica. *Environmental Pollution*, 206, 142–149.